

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年    5 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 1 5 3 6 8 7  
Application Number:

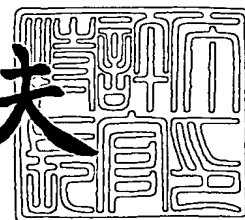
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 1 5 3 6 8 7 ]

出    願        人            キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4658138

【提出日】 平成14年 5月28日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G11B 11/00

【発明の名称】 垂直磁気記録媒体、その製造方法、磁気記録再生装置及び情報処理装置

【請求項の数】 23

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 安居 伸浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 福谷 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 田 透

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100069017

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

【電話番号】 03-3918-6686

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 015417**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9703886**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 垂直磁気記録媒体、その製造方法、磁気記録再生装置及び情報処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、該基板垂直方向に立っている柱状構造物が充填された細孔と、該細孔を有する酸化シリコンを成分とする層を有する記録層を有し、前記細孔を有する酸化シリコンを成分とする層と基板との間に少なくとも1層以上の下地層が配置され、且つ該下地層は基板面内方向に正方状の結晶配列を有し、且つ前記柱状構造物は基板垂直方向にc軸配向した $L1_0$ 規則構造からなる硬磁性体部分を含むことを特徴とする垂直磁気記録媒体。

【請求項2】 該柱状構造物の $L1_0$ 規則構造からなる硬磁性体部分は、 $MPt$  ( $M=Co, Fe, Ni$ ) を主成分とすることを特徴とする請求項1に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項3】 該 $L1_0$ 規則構造からなる硬磁性体部分は、 $Ag, Pd, Ir, Rh, Cu, Cr, P, B$ のうち少なくとも1つ以上の元素を含んでいることを特徴とする請求項2に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項4】 該柱状構造物の $L1_0$ 規則構造からなる硬磁性体部分を除く部分は、基板面に対して平行に正方状の結晶配列を有する構造物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかの項に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項5】 該柱状構造物の $L1_0$ 規則構造からなる硬磁性体部分を除く部分は、fcc構造または $L1_2$ 規則構造であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかの項に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項6】 該柱状構造物のfcc構造部分は貴金属、 $Cu$ と $NiFe$ のいずれかを主成分とする構造からなり、 $L1_2$ 規則構造部分は $M_3Pt$  ( $M=Fe, Ni$ ) または $MPt_3$  ( $M=Co, Fe$ ) を主成分とする構造からなることを特徴とする請求項5に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項7】 該柱状構造物の $L1_2$ 規則構造部分が $Fe_3Pt$ または $FePt_3$ からなることを特徴とする請求項6に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項8】 該柱状構造物の上部から下地層にかけて、 $Fe_3Pt$ からな

る  $L1_2$  規則構造/ $FePt$  からなる  $L1_0$  規則構造/下地層、または  $FePt$  からなる  $L1_0$  規則構造/ $FePt_3$  からなる  $L1_2$  規則構造/下地層の順で配置されていることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかの項に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 9】 該細孔を有する酸化シリコンを成分とする層は、 $(Al_x Si_{1-x})_y O_{1-y}$  からなり、 $x=0.02\sim0.2$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 10】 該細孔中に充填されている柱状構造物の平均直径が  $1\sim9\text{ nm}$  の範囲で、平均間隔が  $3\sim10\text{ nm}$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 11】 該下地層は、 $fcc$  構造、または  $L1_0$ 、 $L1_1$ 、 $L1_2$  の各規則構造のいずれかを有することを特徴とする請求項 1 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 12】 該下地層が、貴金属、 $Cu$ 、 $NiFe$  のいずれかを主成分とする  $fcc$  構造、 $MPt$  ( $M=Co, Fe, Ni$ ) を主成分とする  $L1_0$  規則構造、 $CuPt$  を主成分とする  $L1_1$  規則構造、あるいは  $M_3Pt$  ( $M=Fe, Ni$ ) または  $MPt_3$  ( $M=Co, Fe$ ) を主成分とする  $L1_2$  規則構造のいずれかを有することを特徴とする請求項 1 または 11 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 13】 該下地層から柱状構造物までがエピタキシャル成長されていることを特徴とする請求項 1 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 14】 該下地層の下に  $MgO(001)$  層が配置されていることを特徴とする請求項 1 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 15】 該下地層の下に軟磁性層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 16】 該細孔がハニカム配列していることを特徴とする請求項 1 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 17】 請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載の垂直磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置。

【請求項 18】 請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載の垂直磁気記録媒体を

用いた磁気記録再生装置を使用した情報処理装置。

【請求項 19】 基板上に、該基板垂直方向に立っている柱状構造物が充填された細孔と、該細孔を有する酸化シリコンを成分とする層を有する記録層を有する垂直磁気記録媒体の製造方法において、基板面内方向に正方状の結晶配列を有する下地層を形成する工程、該下地層上に基板垂直方向に立ったアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分と、該柱状アルミニウム部分の側面を囲むように配置されるシリコンを成分とするシリコン部分を有する構造体を形成する工程、該構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコンを成分とするシリコン部分の酸化を行う工程、該細孔中に  $MPt$  ( $M = Co, Fe, Ni$ ) を主成分とする部分を電着により形成した後、アニールを行い、基板垂直方向に  $c$  軸配向した  $L10$  規則構造からなる硬磁性体部分を含む柱状構造物を充填して記録層を形成する工程を含むことを特徴とする垂直磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 20】 該基板垂直方向に立ったアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分と、該柱状アルミニウム部分の側面を囲むように配置されるシリコンを成分とするシリコン部分を有する構造体を形成する工程は、アルミニウムとシリコンを非平衡状態で同時成膜して構造体を形成する工程を有することを特徴とする請求項 19 に記載の垂直磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 21】 該構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコンを成分とするシリコン部分の酸化を行う工程は、酸溶液中での陽極酸化を行う工程を有することを特徴とする請求項 19 に記載の垂直磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 22】 該構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコンを成分とするシリコン部分の酸化を行う工程は、柱状アルミニウム部分を溶解し、シリコンを成分とするシリコン部分を溶解しない酸またはアルカリに浸漬する工程、および酸化雰囲気中でのアニールを行う工程を有することを特徴とする請求項 19 に記載の垂直磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 23】 該細孔中に柱状構造物の  $MPt$  ( $M = Co, Fe, Ni$ ) を主成分とする部分を電着する工程の前後に、基板面内方向に正方状の結晶配列

を有する f c c 構造、L 10 または L 12 規則構造のいずれかの構造からなる部分を電着する工程を有することを特徴とする請求項 19 に記載の垂直磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、垂直磁気記録媒体、その製造方法、磁気記録再生装置及び情報処理装置に関し、特に再生ノイズが少なく高密度に記録可能な垂直磁気記録媒体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の情報処理の飛躍的な増大に伴って、磁気ディスク装置などの情報記録技術も大幅な大容量化が求められている。特にハードディスクにおいては現在単位面積当たりの記録情報量が年率 60% を超える勢いで増加している。今後も情報記録量の増大が望まれており、また携帯用などの記録装置としても小型化、高密度化が望まれている。

【0003】

従来利用されてきたハードディスク用磁気記録媒体は水平磁気記録方式であり、磁化はディスク表面に平行に記録されている。この水平磁気記録方式では高密度化に伴い磁区内の反磁界を抑え、且つ磁化状態を検出させるため媒体上方に磁界を出すために磁気記録層を薄くしていく必要がある。そのため磁性微粒子 1 つ当たりの体積が極度に小さくなり、超常磁性効果が発生しやすい傾向にある。すなわち磁化方向を安定させているエネルギーが熱エネルギーより小さくなり、記録された磁化が時間とともに変化し、記録を消してしまうことが起こる。このため近年では水平磁気記録に代わって記録層の膜厚を大きくとれる垂直磁気記録方式へ移行する研究が盛んに行われている。

【0004】

垂直磁気記録用の媒体としては、単層の磁気記録層を用いるタイプと高透磁率な軟磁性層を裏打ち層としてその上に硬磁性な記録層を用いる 2 層タイプが提案

されている。後者の場合は垂直磁気ヘッドからの磁界を記録層へ集中させ、磁界を軟磁性層に水平に通してヘッド側へ戻す磁気回路を構成するものである。この裏打ち層を用いた2層タイプは記録磁界を高め記録再生を向上させる効果が期待されているが、軟磁性層の磁化の反転や磁壁移動等に伴う雑音が出る問題点も指摘されている。

#### 【0005】

図12の従来型垂直磁気記録媒体の説明図を用いて、以下に詳しく説明する。

基板41としてはガラスやアルミニウムその他、カーボン基板やプラスチック基板、Si基板などが使用可能であり、アルミ基板の場合は硬度を確保するため図12(a)に示すようにNiP層42をめっき法などにより下地層として作製しておくことが多い。裏打ち層43としては高透磁率なNiFe合金（パーマロイ）などが数 $\mu\text{m}$ ～数10 $\mu\text{m}$ の厚みで用いられる。記録層44としては一般にCo-Cr合金が用いられており、スパッタリング法で作製すると、図12(b)に示す様に、Co組成が多いコア部46とその周りのCr組成が比較的多いシェル部47に分離された状態で成長する。コア部46は円柱に近い形状であり六方稠密格子構造（以下、hcp構造という）を有する硬磁性となり、記録部分となる。シェル部47はCr組成が多く軟磁性、もしくは非磁性的な特性になり隣接するコア部同士の相互作用を弱める役割も果たす。コア部46ではc軸が基板面に垂直方向を向いており、結晶磁気異方性の作用により磁化は基板面に垂直方向を向くようになる。上記記録層44にはCo-Cr以外にTa、Pt、Rh、Pd、Ti、Nb、Hfなどを添加することが行われている。

#### 【0006】

しかし、今後さらなる高記録密度化に対しては、Co-Cr系ではコア部分46の微細化が困難であることが予想される。また、微細化に伴い超常磁性効果が顕著になることから、近年注目されているCoPt, FePt, FePdのL1<sub>0</sub>規則合金が今後有力な材料であると考えられている。特に、前記規則合金を微粒子化して、それらを非磁性母体中に分散させた膜（グラニューラ膜）にし、Co-Cr系の磁性粒子の微細化に伴う超常磁性効果に耐えうる媒体も提案されている（特開2001-273622）。しかし、規則合金の配向までは完全に制



御されておらず、垂直磁気記録媒体としては、配向性の制御が必要となっている。

#### 【0007】

また、図12には示されていないが、記録層44と裏打ち層43の間に、記録層の結晶性を高める目的で下地層の成膜を行ったり、記録層44と裏打ち層43の磁氣的結合を若干弱める為に酸化物などの下地層を成膜することが行われている（特開平7-73429号公報参照）。

#### 【0008】

また、記録媒体の表面には保護層45を薄く成膜しておくことが一般的であり、材料としてはカーボンの他カーバイト、窒化物などが検討されている。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記従来のスパッタリングにより成膜されたCoCr系記録層では磁性微粒子の直径が十数nmと大きく、形状にばらつきが多かった。また、L10規則構造を有するグラニュー膜では、磁性粒子の配向性の制御が困難であり、また体積、大きさを均一に保つことも困難であった。すなわち、L10規則構造を有するMPt（M=Co, Fe, Ni）微結晶のサイズの各微粒子のバラツキはそのまま微粒子の保持力のバラツキに反映され、記録媒体としての特性を悪くする。勿論、微結晶の結晶軸の方位のバラツキも特性を悪くする原因となっている。また、磁性粒子の微細化が達成されなければ、さらなる高密度記録が困難である。

#### 【0010】

本発明は、この様な従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、自己組織的に形成される柱状アルミニウム部分とその側面を囲うように配置されるシリコンを成分とするシリコン部分からなる構造体を用いることで、上記の磁性粒子に相当する磁性体の形状を円柱状とし、その均一性と微細化（平均直径9nm以下）を同時に達成するものである。さらに、結晶配向性、特にL10規則構造であるMPt（M=Co, Fe, Ni）を主成分とする磁性体が基板垂直方向にc軸配向を有している磁気記録媒体を提供することである。

#### 【0011】

また、本発明の別の目的は、記録再生特性を向上させるために有効な軟磁性層（裏打ち層）を提供することである。

また、本発明の別の目的は、上記磁気記録媒体を容易に製造する方法を提供すること、および上記磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置を提供することである。

さらに、該磁気記録再生装置を用いた情報処理装置を提供することである。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の第一の発明は、基板上に、該基板垂直方向に立っている柱状構造物が充填された細孔と、該細孔を有する酸化シリコンを成分とする層を有する記録層を有し、前記細孔を有する酸化シリコンを成分とする層と基板との間に少なくとも1層以上の下地層が配置され、且つ該下地層は基板面内方向に正方状の結晶配列を有し、且つ前記柱状構造物は基板垂直方向にc軸配向した $L1_0$ 規則構造からなる硬磁性体部分を含むことを特徴とする垂直磁気記録媒体である。

#### 【0013】

また、上記柱状構造物の $L1_0$ 規則構造からなる硬磁性体部分は、 $MPt$  ( $M = Co, Fe, Ni$ ) を主成分とすることを特徴とする。

また、上記 $L1_0$ 規則構造からなる硬磁性体部分は、 $Ag, Pd, Ir, Rh, Cu, Cr, P, B$ のうち少なくとも1つ以上の元素を含んでいることを特徴とする。

#### 【0014】

また、上記柱状構造物の $L1_0$ 規則構造からなる硬磁性体部分を除く部分は、基板面に対して平行に正方状の結晶配列を有する構造物であることを特徴とする。

また、上記柱状構造物の $L1_0$ 規則構造からなる硬磁性体部分を除く部分は、fcc構造または $L1_2$ 規則構造であることを特徴とする。

また、上記柱状構造物のfcc構造部分は貴金属、 $Cu$ と $NiFe$ のいずれかを主成分とする構造からなり、 $L1_2$ 規則構造部分は $M_3Pt$  ( $M = Fe, Ni$ ) または $MPt_3$  ( $M = Co, Fe$ ) を主成分とする構造からなることを特徴と

する。

【0015】

また、上記柱状構造物の  $L12$  規則構造部分が  $Fe_3Pt$  または  $FePt_3$  からなることを特徴とする。

また、上記柱状構造物の上部から下地層にかけて、 $Fe_3Pt$  からなる  $L12$  規則構造/ $FePt$  からなる  $L10$  規則構造/下地層、または  $FePt$  からなる  $L10$  規則構造/ $FePt_3$  からなる  $L12$  規則構造/下地層の順で配置されていることを特徴とする。

また、上記細孔を有する酸化シリコンを成分とする層は、 $(Al_X Si_{1-X})_Y O_{1-Y}$  からなり、 $X=0.02\sim0.2$  の範囲であることを特徴とする。

【0016】

また、上記細孔中に充填されている柱状構造物の平均直径が  $1\sim9\text{ nm}$  の範囲で、平均間隔が  $3\sim10\text{ nm}$  の範囲であることを特徴とする。

また、上記下地層は、 $fcc$  構造、または  $L10$ 、 $L11$ 、 $L12$  の各規則構造のいずれかを有することを特徴とする。

【0017】

また、上記下地層が、貴金属、 $Cu$ 、 $NiFe$  のいずれかを主成分とする  $fcc$  構造、 $MPt$  ( $M=Co, Fe, Ni$ ) を主成分とする  $L10$  規則構造、 $CuPt$  を主成分とする  $L11$  規則構造、あるいは  $M_3Pt$  ( $M=Fe, Ni$ ) または  $MPt_3$  ( $M=Co, Fe$ ) を主成分とする  $L12$  規則構造のいずれかを有することを特徴とする。

【0018】

また、上記下地層から柱状構造物までがエピタキシャル成長されていることを特徴とする。

また、上記下地層の下に  $MgO(001)$  層が配置されていることを特徴とする。

また、上記下地層の下に軟磁性層を有することを特徴とする。

また、上記細孔がハニカム配列していることを特徴とする。

【0019】

本発明の第二の発明は、前記垂直磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置である。

本発明の第三の発明は、前記垂直磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置を使用した情報処理装置である。

#### 【0020】

本発明の第四の発明は、基板上に、該基板垂直方向に立っている柱状構造物が充填された細孔と、該細孔を有する酸化シリコンを成分とする層を有する記録層を有する垂直磁気記録媒体の製造方法において、基板面内方向に正方状の結晶配列を有する下地層を形成する工程、該下地層上に基板垂直方向に立ったアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分と、該柱状アルミニウム部分の側面を囲むように配置されるシリコンを成分とするシリコン部分を有する構造体を形成する工程、該構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコンを成分とするシリコン部分の酸化を行う工程、該細孔中にMPt (M=Co, Fe, Ni) を主成分とする部分を電着により形成した後、アニールを行い、基板垂直方向にc軸配向したL10規則構造からなる硬磁性体部分を含む柱状構造物を充填して記録層を形成する工程を含むことを特徴とする垂直磁気記録媒体の製造方法である。

#### 【0021】

また、上記基板垂直方向に立ったアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分と、該柱状アルミニウム部分の側面を囲むように配置されるシリコンを成分とするシリコン部分を有する構造体を形成する工程は、アルミニウムとシリコンを非平衡状態で同時成膜して構造体を形成する工程を有することを特徴とする。

#### 【0022】

また、上記構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコンを成分とするシリコン部分の酸化を行う工程は、酸溶液中での陽極酸化を行う工程を有することを特徴とする。

#### 【0023】

また、上記構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコンを成分とするシリコン部分の酸化を行う工程は、柱状アルミニウム部分を溶解し

、シリコンを成分とするシリコン部分を溶解しない酸またはアルカリに浸漬する工程、および酸化雰囲気中でのアニールを行う工程を有することを特徴とする。

#### 【0024】

また、上記細孔中に柱状構造物のMPt ( $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) を主成分とする部分を電着する工程の前後に、基板面内方向に正方状の結晶配列を有するfcc構造、 $L1_0$  または $L1_2$  規則構造のいずれかの構造からなる部分を電着する工程を有することを特徴とする。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の垂直磁気記録媒体は、基板上に、該基板垂直方向に立っている柱状構造物が充填された細孔と、該細孔を有する酸化シリコンを成分とする層を有する記録層を有し、前記細孔を有する酸化シリコンを成分とする層と基板との間に少なくとも1層以上の下地層が配置され、且つ該下地層は基板面内方向に正方状の結晶配列を有し、且つ前記柱状構造物は基板垂直方向にc軸配向した $L1_0$  規則構造からなる硬磁性体部分を含むことを特徴とする。

#### 【0026】

以下に本発明の垂直磁気記録媒体の構成について説明する。

##### <磁気記録媒体の構成>

本発明の垂直磁気記録媒体を図面に基づいて説明する。図1は本発明の磁気記録媒体の実施態様の一例を示す模式図である。さらに、図2は本発明の垂直磁気記録媒体における記録層の実施態様の一例を示す模式図である。

#### 【0027】

図1において、10は基板、11は下地層A、12は軟磁性層、13は下地層B、14は記録層、15は保護層、16は潤滑層である。また、図2において、20は非磁性体部分、21は柱状構造物部分、22は柱状構造物の直径、23は柱状構造物の間隔、24は細孔である。図2の下地層5は、図1の下地層A11、軟磁性層12、下地層B13をまとめて示したものである。

#### 【0028】

本発明では、基板10の上には順に下地層A11、軟磁性層12、下地層B1

3、記録層 14、保護層 15、そして潤滑層 16 が配置されており、特に記録層 14 においては、非磁性体部分 20 と柱状構造物部分 21 からなり、それら柱状構造物の直径 22 が 1 ～ 9 nm の範囲のいずれかであり、柱状構造物の間隔 23 が 3 ～ 10 nm の範囲のいずれかの値で配置されていることを特徴とする。

#### 【0029】

本発明において、記録層 14 の形成方法は、下地層上に基板垂直方向に立ったアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分と、該柱状アルミニウム部分の側面を囲むように配置されるシリコンを成分とするシリコン部分を有するアルミニウムシリコン構造体を形成し、該構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコンを成分とするシリコン部分を酸化して酸化シリコンとした後、該細孔中に硬磁性体部分を含む柱状構造物を充填して記録層を形成する。

#### 【0030】

本発明に用いるアルミニウムシリコン構造体について、図 3 を用いて説明する。

アルミニウムシリコン構造体 34 は、柱状アルミニウム部分 31 が基板垂直方向に真直ぐ立っており、その円柱の側面を囲むようにシリコン部分 30 が配置された構造を有することが特徴である。なお、アルミニウム部分にはシリコンが、シリコン部分にはアルミニウムが僅かに混入している。また、この構造体を形成するには、アルミニウムとシリコンの非平衡状態における同時成膜を行うことが好ましい。また、柱状アルミニウム部分 31 は基板垂直方向に真直ぐ立っており、リン酸等のシリコンが溶解せず、柱状アルミニウム部分 31 が溶解するような酸やアルカリに浸漬することで柱状アルミニウム部分 31 のみ溶解、除去できることが特徴である。

#### 【0031】

また、このアルミニウムシリコン構造体を硫酸等の水溶液中で陽極酸化することでも柱状アルミニウム部分 31 を除去することが可能である。このとき、シリコン部分 30 は陽極酸化中に酸化され、 $(Al_x Si_{1-x})_y O_{1-y}$  となる。そこで、 $x$  の範囲は  $x = 0.02 \sim 0.2$  の範囲に入ることが好ましい。また、陽極酸化の終了は、下地層へ細孔が到達した時点から 30 ～ 60 sec の間に終了

することが好ましい。

#### 【0032】

このアルミニウムシリコン構造体は、組成にも依存するが柱状アルミニウムの直径 32 の範囲が 1 nm～9 nm で、柱状アルミニウムの間隔 33 の範囲が 3 nm～10 nm であることを特徴とする。

#### 【0033】

本発明では、柱状構造物部分 21 が  $L_{10}$  規則構造を有する MPt ( $M = Co, Fe, Ni$ ) を主成分とする硬磁性体であることが、高密度記録や十分な信号検出の為に必要である。柱状構造物の直径 22 としては 1～9 nm の範囲であり、柱状構造物の間隔 23 が 3～10 nm の範囲であり、その円柱のアスペクト比は 2～10 程度であることが特徴であるが、特に好ましくは、柱状構造物の直径 22 は 3～7 nm で、柱状構造物の間隔 23 は 4～8 nm の範囲である。

#### 【0034】

細孔（ナノホール）24 の断面形状は、円形であることが好ましく、各々の断面が均一であることが好ましい。また、柱状構造物は、下地層に対して直線的で、かつ垂直に立っていることが望ましい。

また、非磁性体部分 20 は、 $(Al_x Si_{1-x})_y O_{1-y}$  からなるが、このときの  $x$  の範囲は、 $x = 0.02 \sim 0.2$  であることが好ましい。

#### 【0035】

また、細孔中に充填物を埋め込むには真空蒸着法やスパッタリング法なども利用可能であるが、アスペクト比が大きな細孔へ埋め込むには電着法が好ましい。電着法で積層膜を作製するには電着途中で電着液を変える方法以外にも、電解電位の異なるイオンを含む溶液中でパルス電着する方法が可能である。すなわち電解電位の大きい  $Co$  イオンが含まれる電着溶液に Pt や Cu や Ni など電解電位の小さいイオンを小さい比率で加えておき、電解電位の小さいイオンのみを低電圧で析出させた後、高電圧で濃度の濃い  $Co$  を析出させることが可能である。 $L_{10}$  規則構造を有する MPt ( $M = Co, Fe, Ni$ ) の形成においてもパルス電着で積層膜を成膜後、熱処理してもよい。

#### 【0036】

また、記録層 14 の下部に位置する下地層 B 13 としては各種の金属が利用可能であるが、細孔中に電着法により積層膜を作製するには電着制御性の観点から f c c 構造である P t, P d, C u, I r, R h やその他の貴金属とそれらの合金で基板垂直方向に (0 0 1) 配向していることが好ましい。また、この配向をとる範囲内であれば、主な成分以外に、W, N b, T i, S i, O などを一種類以上含んでも良い。さらに、L 10、L 11 または L 12 の各規則構造のいずれかを有し、基板面内方向に正方状に結晶配列した膜を下地層 B 13 としても良い。具体的には、M P t (M = C o, F e, N i)、F e P d、T i A l、C u A u を主成分とする L 10 規則構造、または C u P t を主成分とする L 11 規則構造、または C u<sub>3</sub> A u、A l<sub>3</sub> T i、F e P d<sub>3</sub>、N i<sub>3</sub> X (X = F e, M n, A l)、P t<sub>3</sub> X (X = C o, F e, M n, A g, A l)、P t X<sub>3</sub> (X = A g, A u, F e, M n, N i) を主成分とする L 12 規則構造等から選択してもよい。さらに、これら下地層 B 13 の配向制御のために (0 0 1) 配向した M g O を挿入することが好ましい。

#### 【0037】

ここでの基板面内方向に正方状に結晶配列した膜（層）というのは、f c c 構造では基板垂直方向に (0 0 1) 配向した膜（層）であり、L 10、L 12 規則構造では基板垂直方向が {0 0 1} 面で構成されている膜（層）、つまり c 軸が立っている膜（層）であり、L 11 規則構造では、基板垂直方向が {0 0 1} 面で構成されている膜（層）である場合を指す。

#### 【0038】

なお、本発明において、L 10 規則構造とは図 8 (a) に示す構造である。L 11 規則構造とは図 8 (b) に示す構造である。L 12 規則構造とは図 8 (c) に示す構造である。

また、本明細書中記載の f c c とは面心立方 (f a c e c e n t e r e d c u b i c) の略である。

#### 【0039】

また、上記の記録層 14 における柱状構造物部分 21 の構成としては、上部から下地層 B 13 との接点にかけて、例えば図 4 および図 5 に示す様に、硬磁性体



( $L1_0$  規則構造) 51 (図4 (a))、または硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) 51 / 非磁性体 54 (図4 (b))、または硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) 51 / 軟磁性体 55 (図4 (c))、または硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) 51 / 軟磁性体 55 / 非磁性体 54 (図4 (e))、または硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) 51 / 非磁性体 54 / 軟磁性体 55 (図4 (d)) という形態をとることが可能である。ここで、硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) は基板垂直方向に  $c$  軸配向しており、非磁性体及び軟磁性体は基板垂直方向に  $(001)$  配向した  $fcc$  構造をもつことを特徴とする。また、硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) 部分は、 $MPt$  ( $M=Co, Fe, Ni$ ) を主成分とし、 $Ag, Pd, Ir, Rh, Cu, Cr, P, B$  のうち一種以上を含んでも良い。また、非磁性体部分は、 $fcc$  構造で貴金属と  $Cu$  のいずれかを主成分とし、基板垂直方向に  $(001)$  配向していることが好ましい。また、主成分の貴金属と  $Cu$  以外に、 $W, Nb, Ti, Si, O$  などを一種以上含んでも良い。

#### 【0040】

また、軟磁性体部分は、 $Ni_ZFe_{1-Z}$  を主成分とし、 $Z$  の範囲は  $0.65$  から  $0.91$  であることが好ましく、さらに一部  $Ag, Pd, Ir, Rh, Cu, Cr, P, B$  などを含んでも良い。非磁性体部分は、 $Al, Si, Ge$  のうち一つまたは複数の酸化物、窒化物、またシリコン、カーボンなどが好ましい。

#### 【0041】

さらに、上記の硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造)、非磁性体、軟磁性体以外にも  $L1_2$  規則構造部分が存在することも可能である。例えば、柱状構造物の構成が上から  $L1_2$  規則構造 ( $Fe_3Pt$ ) /  $L1_0$  規則構造 ( $FePt$ ) (図5 (f)) や  $L1_0$  規則構造 ( $FePt$ ) /  $L1_2$  規則構造 ( $FePt_3$ ) (図5 (g)) のような場合が可能である。このとき、各構造間の境界は明瞭であっても良いし、順次変化していても良い。特にアニールによる相互拡散の影響の結果で出現する可能性が高く、この場合には規則相間の境界は不明瞭になると考えられる。

#### 【0042】

さらに、上記柱状構造物部分 21 は、エピタキシャルに成長させたものであるが、これは、下地層  $B13$  の  $fcc$  構造、または  $L1_0$  規則構造、 $L1_1$  規則構



造または  $L1_2$  規則構造の基板面内方向に正方状に結晶配列した面に影響を受けて、柱状構造物部分 21 がある結晶方位を保ったまま成長することを意味している。これは、単結晶でない場合、さらに下地層 B13 との格子不整合の場合等を否定するものではない。さらに、熱処理により高度に基板垂直方向に  $L1_0$  規則構造の c 軸を配向させることも可能である。このとき、下地層 B13 と柱状構造物部分 21 は一部相互拡散を生じてかまわない。

#### 【0043】

上記の基板 10 としては、ガラス、アルミニウム、カーボン、プラスチック、Siなどを基板として使用することが好ましい。また、アルミニウム基板の場合は硬度を確保するためにNiP膜をメッキ法などにより下地層として形成しておくことが望ましい。

#### 【0044】

また、基板 10 と下地層 B13 の間に軟磁性層 12 を裏打ち層として形成することが有効であるが、そのとき軟磁性層 12 の形成に必要であれば下地層 A11 を挿入しておくことが好ましい。また、その裏打ち層としては、 $Ni_zFe_{1-z}$  を主成分とする膜が使用可能であり、Zの範囲は0.65から0.91であることが望ましく、さらに一部Ag, Pd, Ir, Rh, Cu, Cr, P, Bなどを含んでも良い。また、このとき下からMgO層、下地層 A11、軟磁性層 12、下地層 B13 という順番、または軟磁性層 12、MgO層、下地層 B13 という順番でもよく、軟磁性層は  $Ni_zFe_{1-z}$  の場合 (001) 配向していることが好ましいが、その他の軟磁性体も採用可能であるためアモルファスなど他の状態であってもよい。

#### 【0045】

また、磁気記録媒体の上部表面は、ダイヤモンドスラリー等を用いた精密研磨を施しており、そのRms (2乗平均の平方根) は1nm以下である。さらに表面には保護層 15 を形成することが好ましく、ヘッドとの摩擦に対して耐磨耗性を持たせるために、カーボンの他カーバイト、窒化物等の高硬度の非磁性材料を用いることが有効である。

#### 【0046】

また、潤滑層は P F P E（パーフルオロポリエーテル）を塗布することが好ましい。

#### 【0047】

##### <垂直磁気記録媒体の製造方法>

以下、本発明の垂直磁気記録媒体の製造方法について詳細に説明する。

図9は、本発明の垂直磁気記録媒体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図9において、本発明の垂直磁気記録媒体の製造方法は、基板上に、該基板垂直方向に立っている柱状構造物が充填された細孔と、該細孔を有する酸化シリコンを成分とする層を有する記録層を有する垂直磁気記録媒体の製造方法に係るものであり、下記の（a）工程～（d）工程を有することを特徴とする。

#### 【0048】

（a）工程：基板上に下地層を形成する。

基板上に、基板面に対して平行に正方状の結晶配列を有する下地層を形成する。

（b）工程：次に、非平衡状態でのアルミニウムとシリコンの同時堆積の過程により、前記基板にアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分と該柱状アルミニウム部分の周囲を取り囲むように配置されるシリコンを成分とするシリコン部分を有するアルミニウムシリコン構造体を形成する。

（c）工程：該アルミニウムシリコン構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコンを成分とするシリコン部分の酸化を行う。

（d）工程：該細孔中に M P t（M=C o, F e, N i）を主成分とする部分を電着により形成した後、アニールを行い、基板垂直方向に c 軸配向した L 1 0 規則構造からなる硬磁性体部分を含む柱状構造物を充填して記録層を形成する。

（e）工程：該記録層上に、保護層および潤滑層を順次形成する。

#### 【0049】

次に、上記の各工程について、順に追って説明する。

（a）工程：下地層形成工程

基板上に、基板面に対して平行に正方状の結晶配列を有する下地層を形成する。

下地層を形成する方法は、スパッタリング法、真空蒸着法、分子線成長法などにより行うことができる。下地層は、1層または2層でもよい。また、図1における様に、基板上に下地層A 11と下地層B 13の2層を軟磁性層12を介して設けたものでもよい。

#### 【0050】

(b) 工程：アルミニウムシリコン構造体の形成工程

次に、非平衡状態でのアルミニウムとシリコンの同時堆積の過程により、前記基板にアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分と該柱状アルミニウム部分の周囲を取り囲むようにシリコンを成分とするシリコン部分を有するアルミニウムシリコン構造体を形成する。

#### 【0051】

本発明は、特にアルミニウムシリコン構造体を形成する工程に特徴を有し、この工程について以下に説明する。

アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板の下地層上にアルミニウムシリコン構造体を形成する。ここでは、非平衡状態で物質を形成する成膜法として、スパッタリング法を用いた例を示す。

#### 【0052】

図11に示す様に、下地層5を形成した基板10上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン構造体6を形成する。アルミニウムシリコン構造体6は、アルミニウムを成分とする組成からなる柱状アルミニウム部分7と、その周囲のシリコンを成分とするシリコン部分8から構成される。

#### 【0053】

図10を用いて、非平衡状態で成膜する方法として、スパッタリング法を用いてアルミニウムシリコン構造体を成膜する方法について説明する。なお、図10において、1が基板、2がスパッタリングターゲットである。スパッタリング法を用いる場合は、アルミニウムとシリコンの割合を簡単に変化させることができる。

図10に示したように、基板1上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であ

るマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン構造体を形成する。

#### 【0054】

原料としてのシリコン及びアルミニウムは、図10のようにアルミニウムのターゲット2上にシリコンチップ3を配することで達成される。シリコンチップは、図10では、複数に分けて配置しているが、勿論これに限定されるものではなく、所望の成膜が可能であれば、1つであっても良い。但し、均一なアルミニウムを含む柱状構造体をシリコン領域内に均一に分散させるには、基板1に対象に配置しておくのがよい。

#### 【0055】

また、所定量のアルミニウムとシリコンとの粉末を焼成して作製したアルミニウムシリコン焼成物を成膜のターゲット材として用いることもできる。

また、アルミニウムターゲットとシリコンターゲットを別々に用意し、同時に両方のターゲットをスパッタリングする方法を用いても良い。

#### 【0056】

形成される膜中のシリコンの量は、アルミニウムとシリコンの全量に対して20～70 atomic %であり、好ましくは25～65 atomic %、さらに好ましくは30～60 atomic %である。シリコン量が斯かる範囲内であれば、シリコン領域内にアルミニウムの柱状構造体が分散したアルミニウムシリコン構造体を得ることができる。

#### 【0057】

上記のアルミニウムとシリコンの割合を示す atomic %とは、シリコンとアルミニウムの原子の数の割合を示し、atom %あるいはat %とも記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法でアルミニウムシリコン構造体中のシリコンとアルミニウムの量を定量分析したときの値である。

#### 【0058】

なお、上記割合においては、atomic %を単位として用いているが、wt %を単位として用いる場合は、シリコンが20 atomic %以上70 atomic %以下の場合は、20.65 wt %以上70.84 wt %以下となる。at

atomic % から wt % への換算は、アルミニウムの原子量を 26.982、シリコンの原子量を 28.086 としてアルミニウムとシリコンの重量比を求め、(重量比) × (atomic %) の値から wt % に換算することができる。

#### 【0059】

また、基板温度としては、200℃以下であり、好ましくは100℃以下であるのがよい。

なお、このような方法でアルミニウムシリコン構造体を形成すると、アルミニウムとシリコンが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムが数nmレベルの柱状構造体を形成し、自己組織的に分離する。そのときのアルミニウムはほぼ円柱状形状であり、その孔径は1～9nmであり、間隔は3～10nmである。

#### 【0060】

アルミニウムシリコン構造体のシリコンの量は、例えばアルミニウムターゲット上に置くシリコンチップの量を変えることで制御できる。

非平衡状態で成膜を行う場合、特にスパッタリング法の場合は、アルゴンガスを流したときの反応装置内の圧力は、0.2～1Pa程度がよい。しかし、特に、これに限定されるものではなく、アルゴンプラズマが安定に形成される圧力であればよい。

#### 【0061】

非平衡状態で物質を形成する成膜法は、スパッタ法が好ましいが抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着(EB蒸着)をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。

#### 【0062】

また、成膜する方法としては、シリコンとアルミニウムを同時に形成する同時成膜プロセスを用いても良いし、シリコンとアルミニウムを数原子層ずつ積層する積層成膜プロセスを用いてもよい。

#### 【0063】

上記の様にして成膜されたアルミニウムシリコン構造体6は、アルミニウムを主成分とする組成からなる柱状アルミニウム部分7と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン部分8を備える。

## 【0064】

アルミニウムを含有する柱状アルミニウム部分7の組成は、アルミニウムを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、シリコン、酸素、アルゴン、窒素などの他の元素を含有していてもよい。なお、主成分とは、柱状構造体部の成分構成比においてアルミニウムの割合が80 atomic %以上、好ましくは90 atomic %以上が望ましい。

## 【0065】

また、柱状アルミニウム部分の周囲を取り囲んでいるシリコン部分8の組成は、シリコンを成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、アルミニウム、酸素、アルゴン、窒素、水素などの各種の元素を含有してもよい。なお、主成分とは、シリコン部分の成分構成比においてシリコンの割合が80 atomic %以上、好ましくは80～98 atomic %、さらに好ましくは93～98 atomic %が望ましい。

## 【0066】

上記の様に、基板上にアルミニウムとシリコンを同時にスパッタすることで、基板垂直方向に立った無数の柱状アルミニウム部分とその側面を取り囲むように配置されるシリコン部分からなるアルミニウムシリコン構造体が形成される。好ましくは、このときの柱状アルミニウムの直径は1～9 nmであり、その柱状アルミニウム間の間隔は3～10 nmである。これらの直径と間隔はアルミニウムとシリコンとの組成比から決定される。

## 【0067】

上記の構造体の柱状アルミニウム部分7の周囲を取り囲んでいるシリコン部分8は、硬磁性体の柱状構造物部分21の周囲を取り囲む非磁性材料からなる非磁性体部分20となる。シリコン部分8は、 $Al_x Si_{1-x}$ の組成からなるのが好ましい。 $x=0.02\sim0.2$ 、好ましくは $0.02\sim0.07$ を示す。

## 【0068】

(c) 工程：該構造体に細孔を形成し、シリコン部分を酸化する工程

次に、前記アルミニウムシリコン構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコンを成分とするシリコン部分の酸化を行う。

## 【0069】

この工程は次の2つの方法により行なうことができる。

第一は酸溶液中における陽極酸化によりアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分のみをエッチングして細孔を形成する工程である。硫酸などの溶液中での陽極酸化により、柱状アルミニウム部分を溶出させ、微細な細孔を形成する。この場合には、シリコン部分は陽極酸化で酸化され、 $(Al_x Si_{1-x})O_{y1-y}$  ( $x=0.02\sim0.2$ ) となる。

## 【0070】

第二は、酸溶液中に浸漬してアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分のみをエッチングして細孔を形成する工程である。リン酸のようにシリコンを溶かさずアルミニウムのみを溶かす溶液に浸漬することでアルミニウムを除去し、微細な細孔を形成することが可能である。この場合には、シリコン部分の酸化は、別工程で酸化雰囲気中でのアニールを行って酸化シリコンを生成する。

## 【0071】

(d) 工程：該細孔中に硬磁性体部分を含む柱状構造物を充填し、記録層を形成する工程

次に、前記細孔中にMPt ( $M=Co, Fe, Ni$ ) を主成分とする部分を電着により形成した後、アニールを行い、基板垂直方向にc軸配向した $L1_0$ 規則構造からなる硬磁性体部分を含む柱状構造物を充填して記録層を形成する。

## 【0072】

アニールは、規則合金化のために行う。アニールの方法は、相互拡散を押さえるためRTA (Rapid Thermal Annealing) により行うことが好ましい。

## 【0073】

この工程では、細孔中に柱状構造物のMPt ( $M=Co, Fe, Ni$ ) を主成分とする部分を電着する工程の前または後に、基板面に対して平行に正方状の結晶配列を有するfcc構造、 $L1_0$  または $L1_2$  規則構造のいずれかの構造からなる部分を電着する工程を行ってもよい。

## 【0074】





また、電着法で充填した場合、細孔の上部に溢れ出した磁性体は、ダイヤモンドスラリー、コロイダルシリカ等を用いた精密研磨を施し、そのRms（2乗平均の平方根）は1nm以下にすることが好ましい。

以上の工程を行うことにより、前述した記録層を形成することができる。

#### 【0075】

(e) 工程：該記録層上に、保護層および潤滑層を順次形成する工程

保護層はプラズマCVD法により形成することが好ましい。また、潤滑層はスピンコート、または浸漬して引き上げる方法により形成することが好ましい。

#### 【0076】

本発明の磁気記録媒体は垂直磁気記録媒体として有効であり、磁気記録再生装置として用いるには、図6に示すように、上記磁気記録媒体61以外に読み取り書き込み磁気ヘッド63、モーターなどの駆動制御装置、信号処理回路、防塵ケース等を組み込むことが必要である。しかし、磁気記録再生装置において、磁気記録媒体の駆動は回転のみ、磁気ヘッドの駆動は円周上のスライドのみに限定されるものではない。

#### 【0077】

また、前記磁気記録再生装置を情報処理装置として用いるには、図7に示す様に、磁気記録再生装置72以外にメモリ部74と演算部73と電源75と外部入出力部76とそれらを接続する配線77を格納容器71に納めた情報処理装置を形成することが必要である。情報処理装置において、配線は有線、無線のどちらでも可能である。

#### 【0078】

#### 【実施例】

以下に実施例をあげて、本発明を説明する。

#### 【0079】

#### 実施例1

本実施例は、記録層の製造方法と、それぞれの形状や配向性に関するものである。

表面にMgO膜を形成したガラス基板上に、下地層としてスパッタ蒸着法によ

り貴金属とCuよりPt, Pd, Cu, Ir, Rhを選択し、各5nm別々に成膜し、すべてにAlSi構造体 (Al<sub>50</sub>Si<sub>50</sub>層 (Al50atomic%, Si50atomic%の組成)) を200nm成膜したものを準備した。

#### 【0080】

スパッタリングターゲットには、直径4インチ (101.6mm) の円形のアルミニウムターゲット上に、15mm角のシリコンチップを6枚置いたものを用いた。スパッタリング条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50sccm、放電圧力: 0.7Pa、投入電力: 1kWとした。また、基板温度は室温 (25℃) とした。

#### 【0081】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを6枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタリング条件により変化し、AlSi層の組成が所定のシリコン含有量近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定するものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

#### 【0082】

このとき、AlSi構造体の状態は、図3に示すように柱状アルミニウム部分が基板垂直方向に立っており、その側面を囲うようにシリコン部分が配置された構造体を自己組織的に形成していることが確認された。柱状アルミニウムの直径は4nmで各々の間隔は7nmであった。

#### 【0083】

次いで、硫酸水溶液 7mol/l、20℃中にて、電圧5Vを印加して陽極酸化を行った。その結果、柱状アルミニウム部分が除去され、シリコン部分が酸化され、微細孔を有する (Al<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)O<sub>y1-y</sub> 膜が形成された。これらは、多少の揺らぎはあるものの  $x = 0.02 \sim 0.2$  の範囲であることが組成分析で判明した。次に、水酸化ナトリウム水溶液 1mol/l 中で2分間浸漬し、微細孔の底部の均一化を行った。このとき、Pt, Pd, Cu, Ir, Rh膜は各々

基板垂直方向に対して(001)方向に配向しており、ナノホール底部において各々Pt, Pd, Cu, Ir, Rh面が露出して良好な導電性を持っていた。

#### 【0084】

以上、代表例として下地層がPtの試料に硬磁性体であるCoPtとFePtを細孔中に充填した。ここで、CoPtの電着には、塩化白金酸6水和物0.03mol/l水溶液を5mlと、硫酸コバルト(II)7水和物0.3mol/l、硼酸30g/l、硫酸マグネシウム7水和物50g/lからなる水溶液25mlを混合し、24℃で使用した。FePtの電着では、上記CoPtの溶液の硫酸コバルトを硫酸鉄(II)7水和物0.3mol/lにしたものを用いた。

#### 【0085】

電着は、以上の溶液中にて参照極としてAg/AgClを用いて、-2.0V、-1.2V、-0.6Vで攪拌しながら行った。

#### 【0086】

さらに、これらの試料を粒径が1/4μmのダイヤモンドスラリーを用いて表面に溢れ出した電着物を研磨し取り除いた。この時、表面のRmsは1nm以下であった。

#### 【0087】

以上の試料を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察すると細孔にCoPt、FePtがそれぞれ存在しており、断面からの観察によりナノホールの直線性も優れていることが確認できた。

#### 【0088】

これらのICPによる組成分析を行った結果、下地層のPtの影響を考慮すると以下の表1のような組成となった。

#### 【0089】

【表 1】

表 1

	- 0.6V	- 1.2V	- 2.0V
Co 組成	0.09	0.52	0.80
Pt 組成	0.91	0.48	0.20

	- 0.6V	- 1.2V	- 2.0V
Fe 組成	0.06	0.48	0.77
Pt 組成	0.94	0.52	0.23

## 【0090】

以上から、- 0.6 V で電着した試料は Co や Fe の組成が低く、また、- 2.0 V においては十分大きく、 $L1_0$  規則構造の組成から大きくずれていた。- 1.2 V においては、主に CoPt、FePt とともに fcc (002) の回折が見られた。

## 【0091】

- 1.2 V で電着した試料を、真空中、CoPt を 700℃、FePt を 650℃ で十分アニールした後に再度 X 線回折測定を行った。すると、- 1.2 V で電着した試料において、CoPt、FePt とともに  $L1_0$  規則構造 (001) と (002) のピークが観察できた。CoPt について、JCPDS にある粉末試料の回折強度比で校正すると全体の 78% が基板垂直方向に c 軸が向いており、残りがその他の方向であった。FePt では 74% であった。また、下地層が Pt (111) 面である場合は、 $L1_0$  規則構造の CoPt (111) が優先的に現れることから、下地層を Pt (001) にすることで、 $L1_0$  規則構造の c 軸を基板垂直方向に優先的に配向させることが確認できる。

## 【0092】

## 実施例 2

本実施例では、記録層の下部の下地層が規則構造である場合について実施例 1 と同様の測定を行った。

以下、下地層として FePt を用いた例について述べる。

### 【0093】

まず、表面に MgO 膜を形成したガラス基板上に、スパッタ装置で L<sub>10</sub> 規則構造の FePt 5 nm (膜厚) と、L<sub>11</sub> 規則構造の CuPt 5 nm と、L<sub>12</sub> 規則構造の FePt 3.5 nm をそれぞれ別々に成膜し、その後すべてにスパッタリング法により AlSi 構造体を 200 nm 成膜した。

### 【0094】

これら 3 つの試料を実施例 1 と同様の条件で陽極酸化した。これは Pt 下地層の場合と同様に正方配列面が基板垂直方向に配向しており、ナノホール底部において、それぞれの下地層の面が露出して良好な導電性を持っていることを確認した。特に、L<sub>10</sub> 規則構造の場合は、その c 軸が基板垂直方向に配向していることを確認した。

### 【0095】

以上、下地層が L<sub>10</sub> 規則構造である場合に対して、硬磁性体である FePt をナノホール中に充填した。ここで、FePt の電着には、塩化白金酸 6 水和物 0.003 mol/l 水溶液を 5 ml と、硫酸鉄 (II) 7 水和物 0.3 mol/l、硼酸 30 g/l、硫酸マグネシウム 7 水和物 50 g/l からなる水溶液 25 ml を混合し、24℃で使用した。

### 【0096】

電着は、以上の溶液中にて参照極として Ag/AgCl を用いて、-1.2 V で電着を行った。さらに、これらの試料を粒径が 1/4 μm のダイヤモンドスラリーを用いて表面に溢れ出した電着物を研磨し取り除いた。この時、表面の R<sub>ms</sub> は 1 nm 以下であった。

### 【0097】

X線回折測定の結果、主に fcc 構造-FePt (002) のピークを示した。これらの試料を真空中 650℃で十分アニールした後に再度 X線回折測定を行

った。すると、 $L1_0$  規則構造  $FePt(001)$  と  $(002)$  のピークが見られ、JCPDSにある粉末試料の回折強度比で校正すると全体の80%が基板垂直方向に  $c$  軸が向いていることが確認できる。

#### 【0098】

以上から、下地層として  $L1_0$  規則構造  $FePt$  を用いた場合にも優先的に  $L1_0$  規則構造  $FePt$  の  $c$  軸が基板垂直方向に配向することが確認できる。

#### 【0099】

##### 実施例 3

本実施例では、細孔中の充填物の構成における非磁性体、軟磁性体部分の製造方法と配向性、さらにその結果もたらされる硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) 部分の配向性に関するものである。

#### 【0100】

まず、充填物の構成には、図4および図5に示す様に、実施例1の硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) のみ (図4 (a)) 以外に、図4 (b) の硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 非磁性体、または図4 (c) の硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 軟磁性体、または図4 (d) 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 非磁性体 / 軟磁性体、または図4 (e) 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 軟磁性体 / 非磁性体、または図5 (f) 硬磁性体 ( $L1_2$  規則構造) / 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造)、または図5 (g) 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 硬磁性体 ( $L1_2$  規則構造) などの形態をとることが可能である。

#### 【0101】

まず、実施例1に示すように記録層の下部の下地層に  $Pt$ ,  $Pd$ ,  $Cu$ ,  $Ir$ ,  $Rh$  をそれぞれ採用した微細孔を有する試料を5つ準備し、非磁性体、軟磁性体をそれぞれ単独、または両方を積層する場合について電着を行った。その結果、電着後の配向は、下地層のまま保たれており、 $(001)$  面に配向していることを確認した。

#### 【0102】

本実施例では、特に下地層が  $Pt$  の場合について詳細を述べる。

まず、非磁性体として  $Pt$  を電着するために、塩化白金酸6水和物からなる0

0.3 mol/l 水溶液を使用し、24℃で Ag/AgCl 参照極に対して -0.5 V の電圧を印加して電着した。

#### 【0103】

軟磁性体としては、NiFe を採用し、硫酸ニッケル (II) 7 水和物と硫酸鉄 (II) 7 水和物を 1:1 で混合し、同じく 24℃で Ag/AgCl 参照極に対して -1.0 V の電圧を印加して電着した。

また、別々の浴で双方を一層ずつ積層したものを、すなわち非磁性体/軟磁性体、軟磁性体/非磁性体の 2 種類を、上記の条件のもとに作製した。

#### 【0104】

また、上記の Pt と NiFe の電着液を 1:10 で混合した混合浴で、Ag/AgCl 参照極に対して非磁性体層のときは -0.5 V、軟磁性体層のときは -1.0 V で電着すると電着液を変えることなく積層が可能となる。ただし、少量は他方の成分が混入することは避けることができない。

#### 【0105】

以上の試料の X 線回折による結果により、Pt 単体の場合が最も基板垂直方向に fcc (001) 配向しており、JCPDS の粉末試料からの回折強度で校正すると 94% が配向していることが確認できる。また、どの組み合わせ、特に混合浴からの電着を行った試料においても全体の 80% 以上が基板垂直方向に fcc (001) 配向していることが確認できる。

#### 【0106】

さらに、上記で得られた条件で最後の層に硬磁性体 (L10 規則構造) である FePt を追加した場合の X 線回折による結果を示す。FePt の電着条件は実施例 1、2 における最適条件 -1.2 V を用い、その後 RTA (Rapid Thermal Annealing) で 650℃ 2min 加熱している。これは、非磁性または軟磁性層との相互拡散を抑えるためである。

#### 【0107】

また、図 4 (b) のような構成の場合、真空中で 700℃ で 1 時間アニールすると、例えば充填物の Pt と FePt の相互拡散が進み、図 5 の (g) のようになることを確認した。また、FePt の組成を一对一でなく Fe を過剰にするこ

とで、同様のアニールで図5の（f）のようになることを確認した。このように、硬磁性体が $L1_0$ 規則構造のみでなく、 $L1_2$ 規則構造部分がアニールの効果で出現する場合も確認された。

### 【0108】

以上の結果、相互拡散の影響が少ない場合には、拡散効果により生じる $L1_2$ 規則構造 $FePt_3$ からの回折ピークはなく、 $L1_0$ 規則構造 $FePt$ からの（001）と（002）のピークがみられ、その（002）配向の程度を比較例として、比較例を1としたときの比を表2に示す。

### 【0109】

【表2】

表 2

比較例	Ptのみ	NiFeのみ	Pt/NiFe	NiFe/Pt	Pt/NiFe 混合浴	NiFe/Pt 混合浴
1	1.10	1.03	1.02	1.02	1.01	1.00

### 【0110】

以上より、細孔中の充填物の構成において、非磁性体、軟磁性体層は硬磁性体層のc軸配向性にも影響を与えることが確認できた。おそらく、下地層のPt（001）表面は陽極酸化後、一部酸化している、もしくは一部酸化物が残留していると予想され、これを同じ結晶構造をもつ材料で覆うことで後の層における配向性が向上したと考えられる。また、その他の下地層においても同様の効果が得られる。

### 【0111】

#### 実施例 4

本実施例では、下地層の下に配置される軟磁性層に関するものである。

Si基板上に下地層MgO（001）面上にNiFe軟磁性層を膜厚 $2\mu m$ に



成膜後、Pt 下地層を形成したが、X線回折から基板垂直方向に(001)配向していることが確認できた。さらに、スパッタリング法で200nmのAlSi膜を成膜後、陽極酸化を7mol/l 硫酸水溶液中で20℃、印加電圧5Vで行い、記録層の母体を形成した。また、FE-SEM(電界放出型走査電子顕微鏡)でその断面を観察すると、NiFe層がない場合と同様に細孔の底部は均一であった。

#### 【0112】

さらに、記録層の細孔中にL10規則構造のFePtを形成した後、保護層のダイヤモンドライクカーボン(DLC)を膜厚4nmに成膜し、PFPE(パーフルオロポリエーテル)からなる潤滑層を形成し磁気記録媒体を形成した。この磁気記録媒体に磁気ヘッドをコンタクトさせて記録を行うと、Pt下地層の下に軟磁性層がない試料と比べると、記録に必要な磁場の強度が0.82倍であり、軟磁性層により磁束集中が促進されることが確認できる。

#### 【0113】

また、記録ビット間の遷移領域の半値幅であるPW50を測定した。軟磁性層がある場合のPW50を1.0として、軟磁性層がない場合と比較した結果、1.03であった。したがって、軟磁性層によりヘッドからの磁束が広がらず遷移領域も鋭くなっていることが確認できる。

以上から、下地層下にNiFe軟磁性体層を挿入することは有効であることが認められる。

#### 【0114】

##### 実施例5

本実施例は、図6に示す構成の磁気記録装置に関するものである。

本発明の磁気記録媒体では、充填物の柱状構造物の平均直径が9nm以下で十分小さく、無数の充填物の磁化方向によって情報を記録することが可能である。

#### 【0115】

そこで、本発明の磁気記録媒体を図6のような磁気記録媒体駆動部62と磁気ヘッド63と磁気ヘッド駆動部64と信号処理部65からなる装置に組み立てることで、磁気記録装置を形成することが可能である。

ただし、本実施例により磁気記録媒体の駆動は回転のみ、磁気ヘッドの駆動は円周上のスライドのみに限定されるものではない。

#### 【0116】

##### 実施例 6

本実施例は、情報処理装置に関するものである。

前記、実施例 5 に記載の磁気記録再生装置 72 は、情報の出し入れが可能であるため、図 7 に示すように、前記磁気記録再生装置 72 とメモリ部分 74 と演算部 73 と外部入出力部 76 と電源 75 と、これらをつなぐ配線 77 を格納容器 71 に収めた情報処理装置を形成することが可能である。

#### 【0117】

上記の実施例に示す様に、本発明により、AlSi の構造体を用いて作製した細孔に充填される硬磁性体の配向性に関して、平均直径 9 nm 以下の微細孔での c 軸配向を可能にする磁気記録媒体の製造方法を提供できた。これは、下地層に Pt, Pd, Cu, Ir, Rh のいずれかを採用し、基板垂直方向に対して (001) 配向していることが影響しており、さらに Pt, Pd, Cu, Ir, Rh のいずれかの非磁性体層、NiFe 軟磁性体層を電着することによって L1<sub>0</sub> 規則構造 MPt (M=Co, Fe, Ni) 硬磁性体の配向性を向上させることも可能である。

#### 【0118】

以上のように、本発明の構成と製造方法により従来困難とされてきた磁性体の配向性を取り入れた平均直径 9 nm 以下の微細孔を用いた垂直磁気記録媒体を可能にした。また、これを用いた図 6、図 7 のような構成の磁気記録再生装置、情報処理装置も駆動可能である。

#### 【0119】

##### 【発明の効果】

以上、説明した様に、本発明により、自己組織的に形成される柱状アルミニウム部分と、その側面を囲うように配置されるシリコンを成分とするシリコン部分からなる構造体を用いて、該柱状アルミニウム部分を除去して形成される細孔に磁性体を充填することで、磁性体を円柱状の形状とし、かつ均一性と平均直径 9

nm以下の微細化を同時に達成することができ、また結晶配向性、特に $L1_0$ 規則構造である $MPt$  ( $M=Co, Fe, Ni$ ) を主成分とする磁性体が基板垂直方向に $c$ 軸配向を有している磁気記録媒体を提供することができる。

#### 【0120】

また、本発明は、有効な軟磁性層（裏打ち層）を設けることにより、記録再生特性を向上させた磁気記録媒体を提供することができる。

また、本発明の製造方法は、上記磁気記録媒体を容易に製造することができる。

また、本発明は、上記磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置および該磁気記録再生装置を用いた情報処理装置を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の磁気記録媒体の実施態様の一例を示す模式図である。

##### 【図2】

本発明の磁気記録媒体における記録層の実施態様の一例を示す模式図である。

##### 【図3】

柱状アルミニウムとシリコンからなる構造体の模式図を示す。

##### 【図4】

本発明における充填物の構成に関する模式図である。

##### 【図5】

本発明における充填物の構成に関する模式図である。

##### 【図6】

本発明の磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置を示す模式図である。

##### 【図7】

本発明の磁気記録再生装置を用いた情報処理装置の概念図である。

##### 【図8】

本発明における各規則構造を示す模式図である。

##### 【図9】

本発明の磁気記録媒体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

**【図 10】**

本発明におけるアルミニウムシリコン構造体の成膜方法の一例を示す概略図である。

**【図 11】**

本発明におけるアルミニウムシリコン構造体を示す概念図である。

**【図 12】**

磁気記録媒体における従来技術の一例を示す模式図である。

**【符号の説明】**

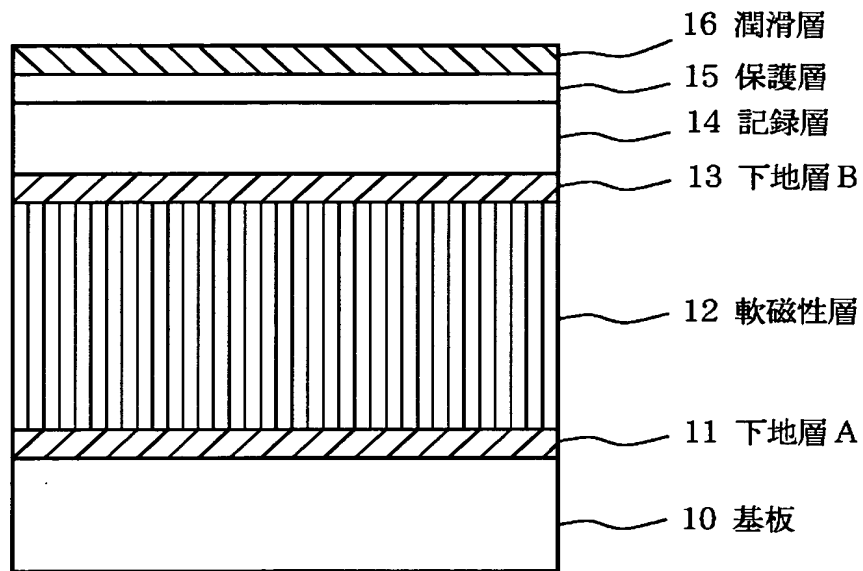
- 1 基板
- 2 スパッタリングターゲット
- 3 シリコンチップ
- 4 Ar プラズマ
- 5 下地層
- 6 アルミニウムシリコン構造体
- 7 柱状アルミニウム部分
- 8 シリコン部分
- 10 基板
- 11 下地層 A
- 12 軟磁性層
- 13 下地層 B
- 14 記録層
- 15 保護層
- 16 潤滑層
- 20 非磁性体部分
- 21 柱状構造物部分
- 22 柱状構造物の直径
- 23 柱状構造物の間隔
- 24 細孔
- 30 シリコン部分

- 3 1 柱状アルミニウム部分
- 3 2 柱状アルミニウムの直径
- 3 3 柱状アルミニウムの間隔
- 3 4 アルミニウムシリコン構造体
- 4 1 基板
- 4 2 N i - P 層
- 4 3 裏打ち層
- 4 4 記録層
- 4 5 保護層
- 4 6 コア部
- 4 7 シェル部
- 5 1 硬磁性体 ( L 1 0 規則構造)
- 5 2 下地層
- 5 3 基板
- 5 4 非磁性体部分
- 5 5 軟磁性体部分
- 5 6 硬磁性体 ( L 1 2 規則構造)
- 6 1 磁気記録媒体
- 6 2 磁気記録媒体駆動部
- 6 3 磁気ヘッド
- 6 4 磁気ヘッド駆動部
- 6 5 信号処理部
- 7 1 格納容器
- 7 2 磁気記録再生装置部
- 7 3 演算部
- 7 4 メモリ部
- 7 5 電源
- 7 6 外部出力部
- 7 7 配線

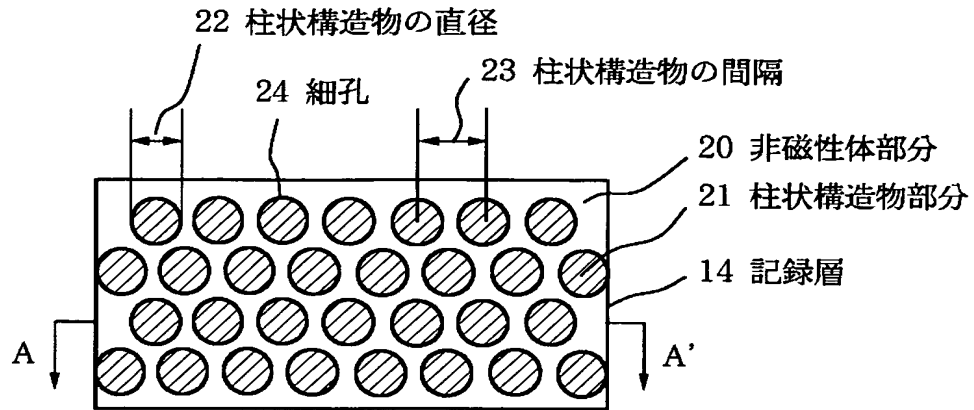
【書類名】

図面

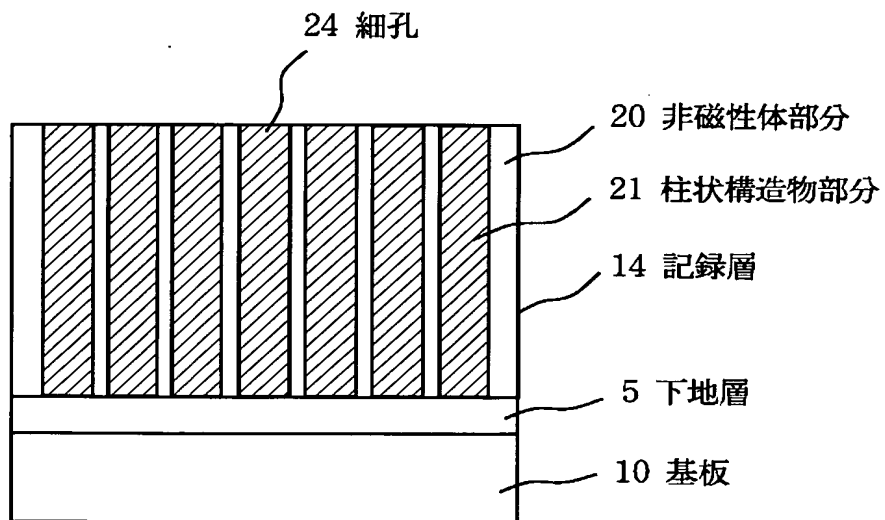
【図 1】



【図 2】

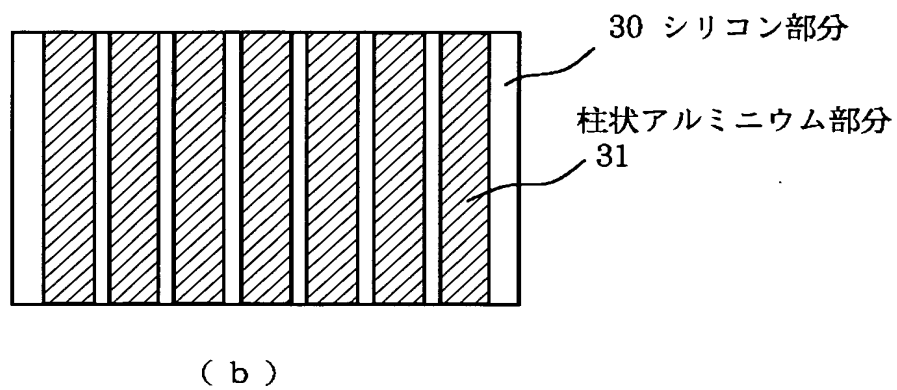
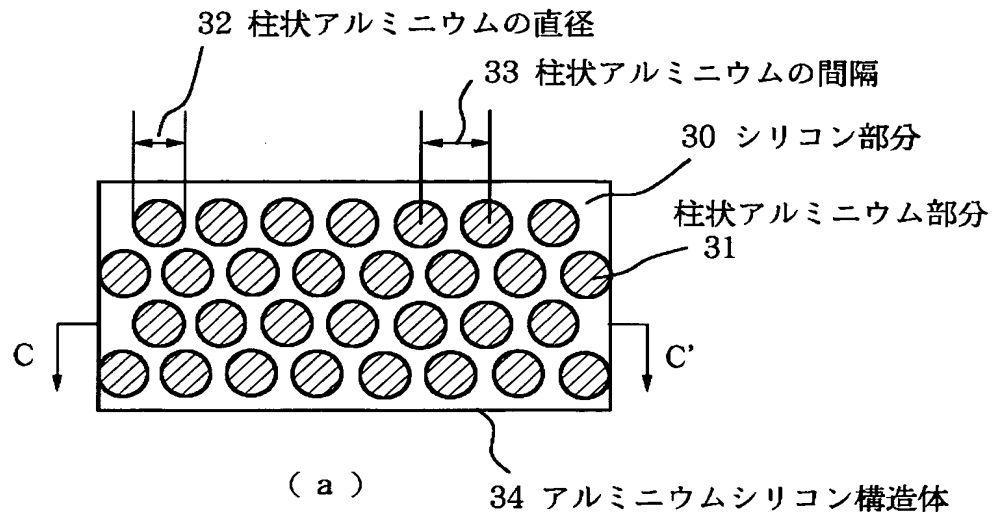


( a )



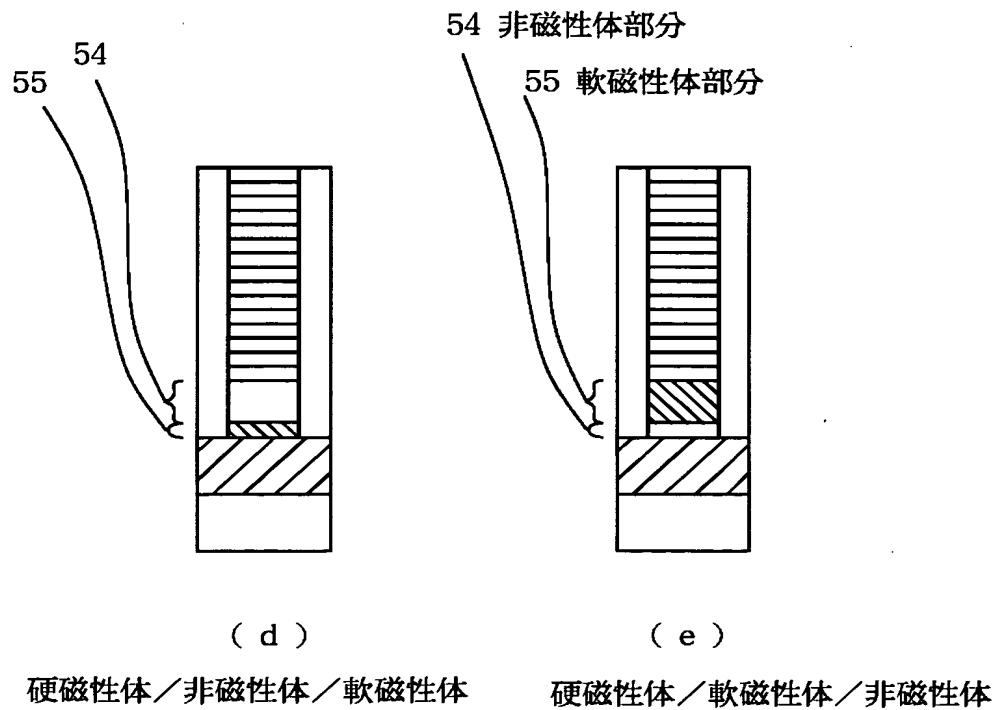
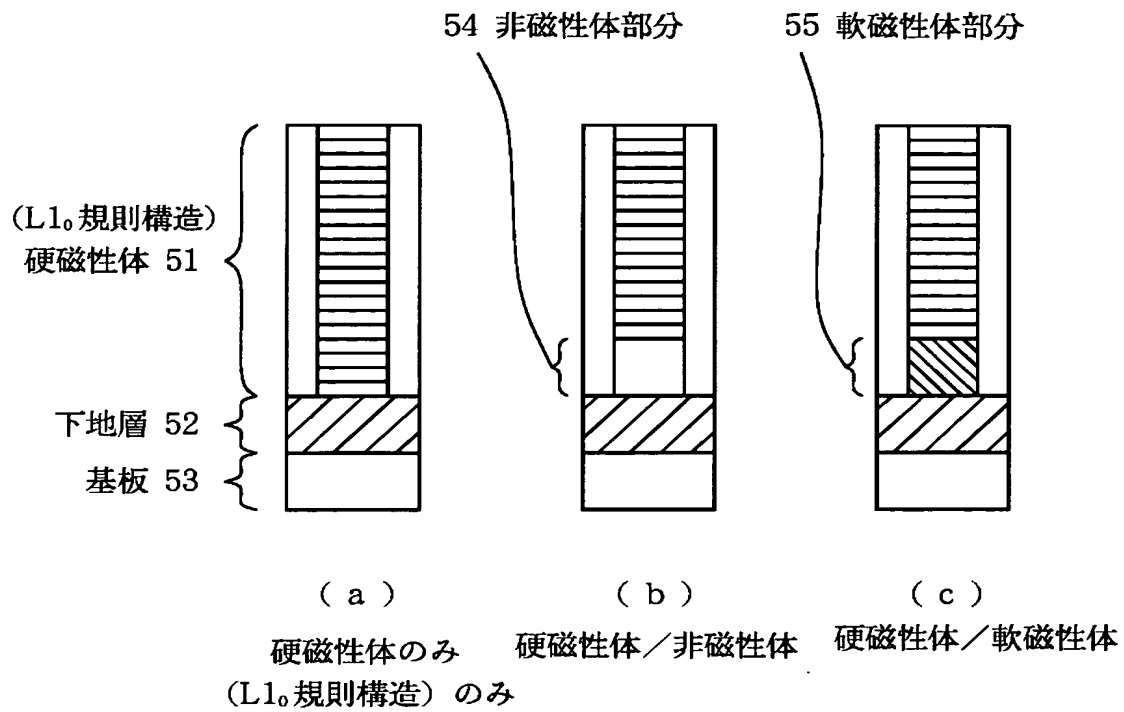
( b )

【図 3】

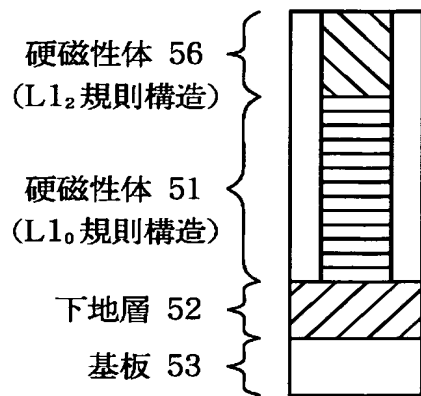




【図 4】

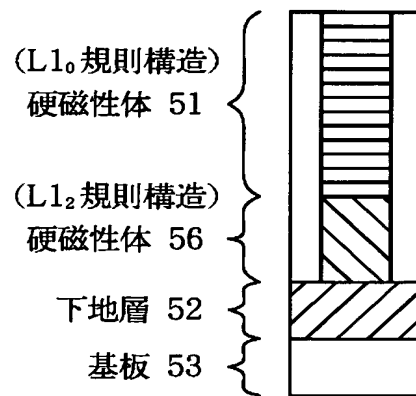


【図 5】



( f )

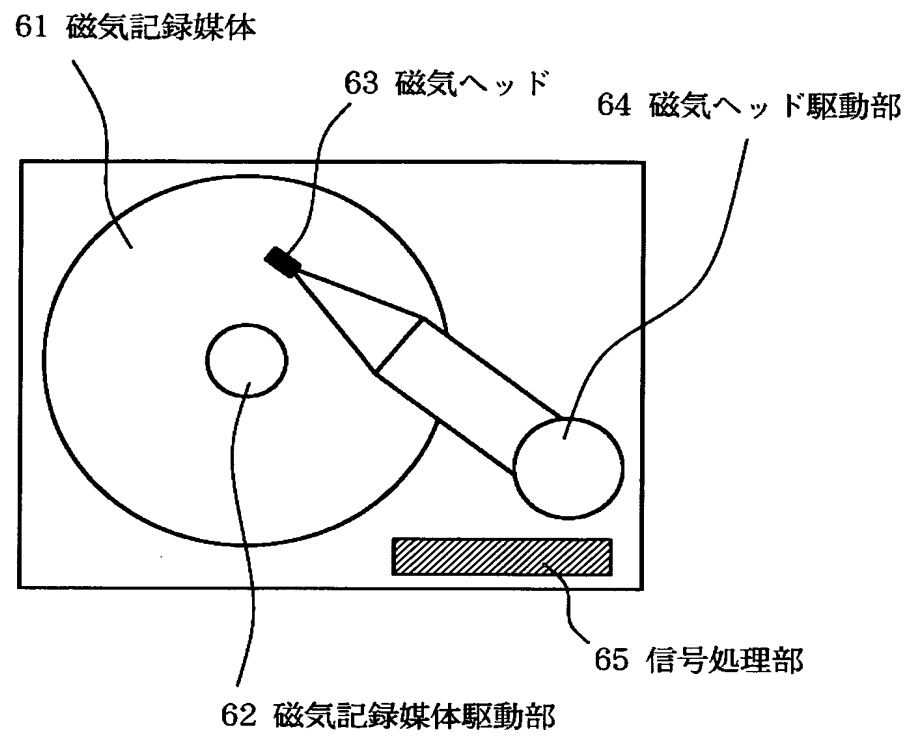
硬磁性体 (L<sub>1<sub>2</sub></sub>規則構造)  
／硬磁性体 (L<sub>1<sub>0</sub></sub>規則構造)



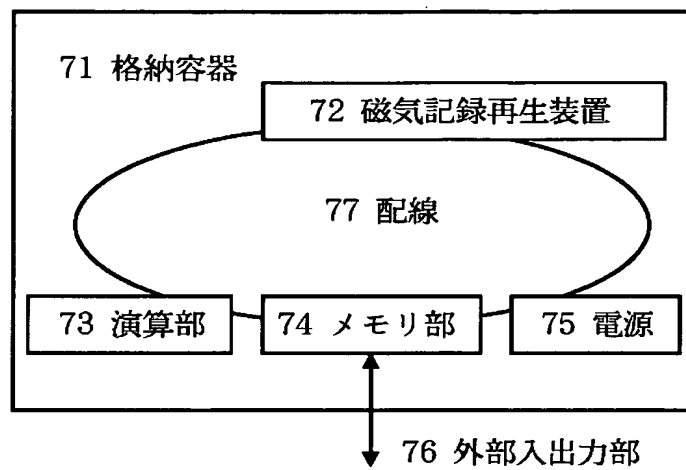
( g )

硬磁性体 (L<sub>1<sub>0</sub></sub>規則構造)  
／硬磁性体 (L<sub>1<sub>2</sub></sub>規則構造)

【図 6】

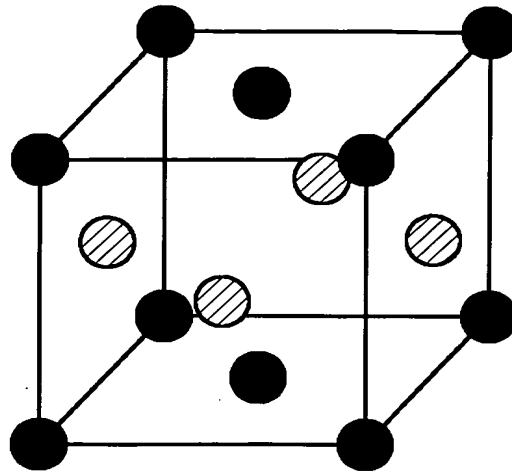


【図 7】

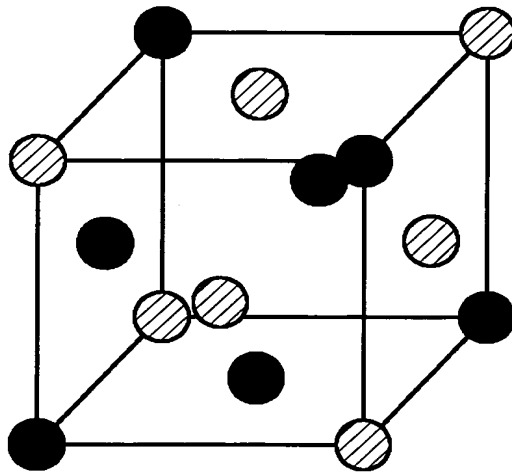


【図 8】

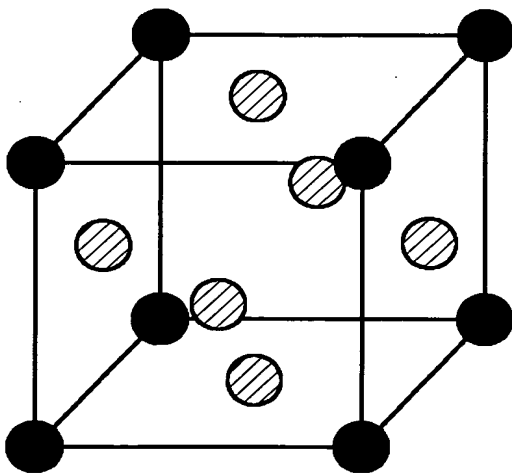
( a )  $L1_0$  規則構造



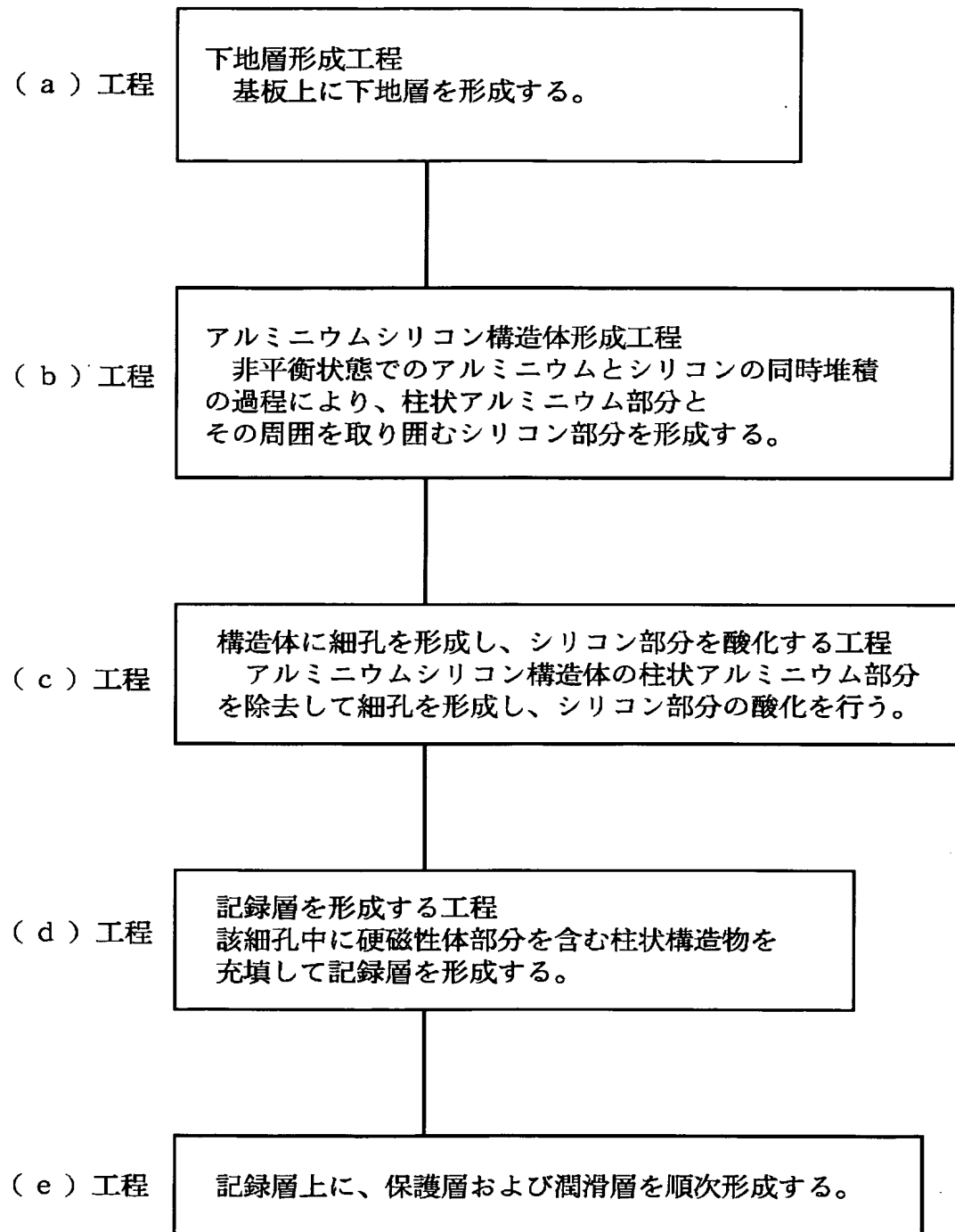
( b )  $L1_1$  規則構造



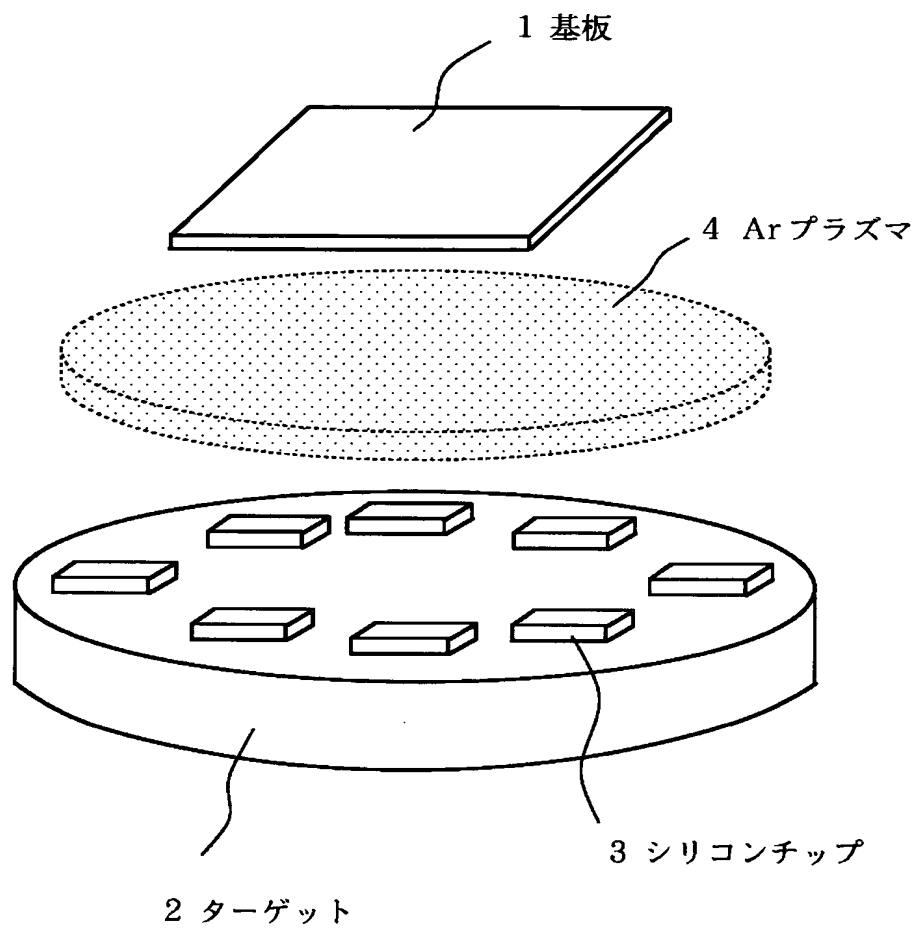
( c )  $L1_2$  規則構造



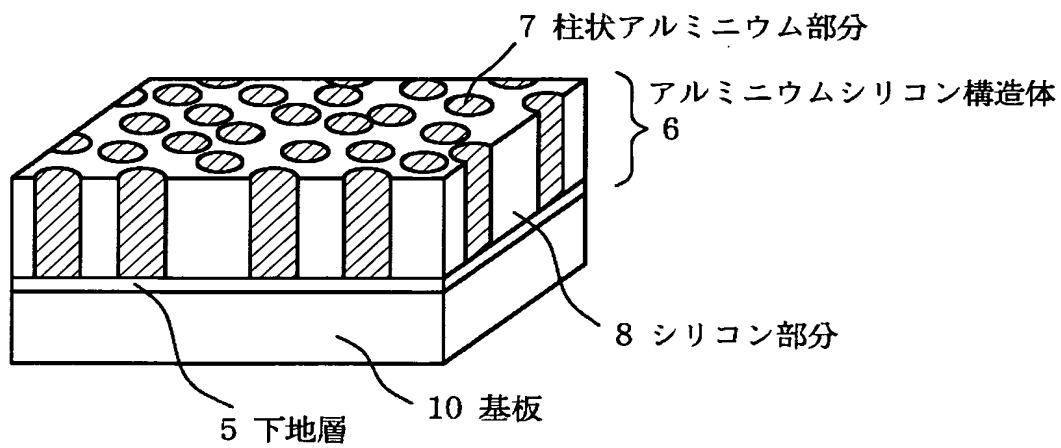
【図 9】



【図 10】

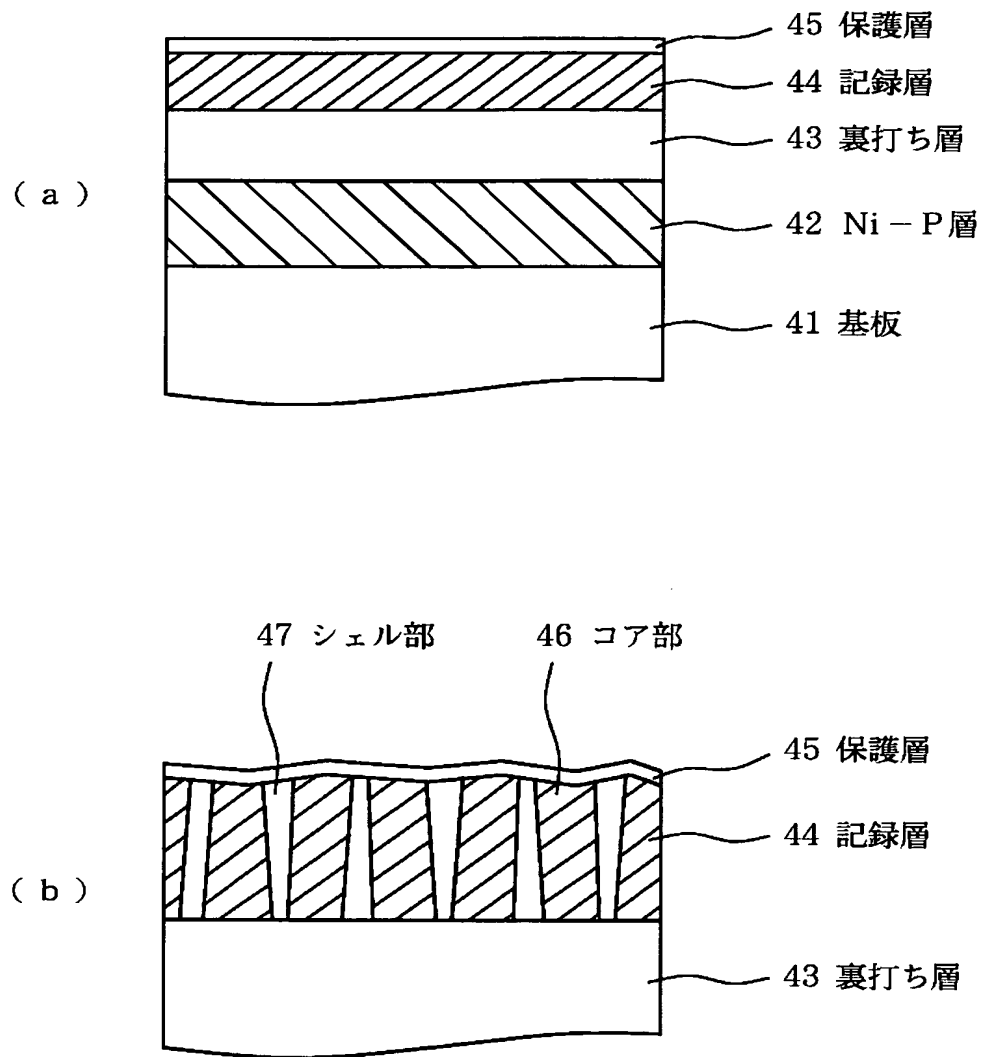


【図 11】





【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁性体が円柱状の形状で、かつ均一性と微細化、結晶配向性に優れた磁気記録媒体を提供することである。

【解決手段】 基板 10 上に、該基板垂直方向に立っている柱状構造物 21 が充填された細孔 24 と、該細孔 24 を有する酸化シリコンを成分とする層を有する記録層 14 を有し、前記細孔を有する酸化シリコンを成分とする層と基板との間に少なくとも 1 層以上の下地層 5 が配置され、且つ該下地層 5 は基板面内方向に正方状の結晶配列を有し、且つ柱状構造物は基板垂直方向に c 軸配向した L10 規則構造からなる硬磁性体部分を含むことを特徴とする垂直磁気記録媒体。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 2 - 1 5 3 6 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[ 変更理由 ]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社